

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502714

(43) 公表日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl.⁸C 0 4 B 35/565
35/573

識別記号

片内整理番号

F I

7508-4G
7508-4G

C 0 4 B 35/56

1 0 1 J
1 0 1 U

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平6-509656

(86) (22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)4月20日

(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 2 8 9 7

(87) 国際公開番号 W O 9 4 / 0 8 9 1 5

(87) 国際公開日 平成6年(1994)4月28日

(31) 優先権主張番号 3 2 8 1 / 9 2 - 4

(32) 優先日 1992年10月22日

(33) 優先権主張国 スイス (CH)

(71) 出願人 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲゼルシャフト

ドイツ・デー—38642ゴスラー・イムシユレーケ78—91

(72) 発明者 ケルバー, アルベルト

ドイツ・デー—79733ゲルビール・クベレンベーク11アー

(72) 発明者 カラ, メーメト

ドイツ・デー—79761バルツフートーティーンゲン・ベルリナーシュトラッセ3

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化／オキシ窒化ケイ素結合を有する、S i Cを基とする耐火性成形体の製造方法、それらの使用、並びに中間製品としての成形用コンバンド

(57) 【要約】

炭化ケイ素とケイ素の混合物にベントナイトを添加し、乾燥プレス加工した後、窒素雰囲気下で火入れを行うことによって、窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素結合を有する耐火性炭化ケイ素成形体の製造を行う。これらの成形体は周囲温度から約1600℃に及んで高い安定性を示し、そしてオキシ窒化物を有意な比率で存在させると、酸化に対して非常に高い抵抗性を示す。好適には、この炭化ケイ素の一部を粒子サイズが<5μmの粉末形態で用いる。相当する成形用コンバンドは非常に良好な加工品質を示すことによって特徴づけられる。本発明に従う方法を用いて得られる耐火性成形体は、釜の取り付け具、炉の内張り適切であり、或は多孔質形態のとき熱ガスフィルターに適切である。

【特許請求の範囲】

1. 炭化ケイ素粒子と元素状ケイ素と一時的結合剤との混合物を含んでいるシラ地の成形を行った後、非酸化性の窒素含有雰囲気内でこのシラ地の火入れを行うことにより、炭化ケイ素を基としそして窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素の結合相を有する耐火性成形体を製造する方法において、炭化ケイ素／ケイ素混合物にベントナイトを2から15重量%加えそしてシラ地の成形を乾燥プレス加工で実施することを特徴とする方法。

2. 該炭化ケイ素の5から20重量%を平均粒子サイズが $5\mu\text{m}$ 未満の超微細炭化ケイ素の形態で用いることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

3. 該炭化ケイ素／ケイ素混合物に Fe_2O_3 を2重量%以下の量で加えることを特徴とする請求の範囲1または2記載の方法。

4. その使用する一時的結合剤がポリビニルアルコールおよび／またはワックスエマルジョンであることを特徴とする請求の範囲1から3の1項以上記載の方法。

5. 窒素含有雰囲気内で火入れした後、酸化性雰囲気内で火入れを実施することを特徴とする請求の範囲1から4の1項以上記載の方法。

6. 請求の範囲1から5いずれか記載の方法で入手可能な、炭化ケイ素を基としそして窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素の結合相を有する耐火性成形体。

7. 釜取り付け具としての請求の範囲6記載成形体の使用。

8. 炉内張り用成形レンガとしての請求の範囲6記載成形体の使用。

9. 熱ガスフィルターとしての多孔質形態の請求の範囲6記載成形体の使用。

10. ベントナイトを2から15重量%、 Fe_2O_3 を0から2重量%、ケイ素を5から25重量%そして炭化ケイ素を58から93重量%含んでおり、そしてまた一時的結合剤を含んでおり、そして望まれるならばさらなる助剤を含んでいる、請求の範囲1から5いずれか記載の方法における中間製品としての成形用コンパンド。

11. 該炭化ケイ素含有量の5から20重量%が、平均粒子サイズが $5\mu\text{m}$ 未

(3)

特表平8-502714

滴の超微細炭化ケイ素の形態で存在していることを特徴とする請求の範囲10記載の成形用コンパンド。

【発明の詳細な説明】

窒化／オキシ窒化ケイ素結合を有する、SiCを基とする耐火性成形体の製造方法、それらの使用、並びに中間製品としての成形用コンパンド

本発明は、炭化ケイ素を基にしており、そして窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素(silicon oxynitride)の結合相を有する、耐火性成形体を製造する方法、この方法で入手可能な成形体、それらの使用、並びに本発明の方法の中間製品としての成形用コンパンドに関する。

窒化物およびオキシ窒化物を用いて結合させたSiC材料は、それらが示す性質において、ケイ酸塩結合しているSiCと自己結合しているSiCとの間に位置している。典型的な用途分野は、釜の取り付け具、例えばプレート、ビーム、支持体またはカプセルなど、高炉建造用耐火性レンガ、そして恐らくは熱ガス濾過などの分野である。この材料が示す特性、例えば室温および加熱曲げ強度、耐酸化性および金属溶融物に対する湿潤強度などから、この材料は、工業的および経済的両方の観点から使用者が興味を抱く材料である。

純粋な窒化物結合の場合、その耐酸化性は数多くの用途で不充分であり、この理由で、(理想的)組成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ で表されるオキシ窒化物結合相がしばしば用いられている。これらは、これら自身がさらなる酸化に対して非常に高い抵抗力を示すばかりでなく、純粋な Si_3N_4 とは対照的に、SiC粒子上に保護相を形成することで、後者を酸化から保護する。

窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素を用いて結合させた炭化

ケイ素を基とする成形体は、通常、最初に炭化ケイ素粒子、元素状ケイ素および一時的結合剤からシラ地を成形することを経由して製造されている。次に、望まれるならば乾燥を行いそして／またはその一時的結合剤を除去するための前処理を行った後、非酸化性の窒素含有雰囲気内でそのシラ地の火入れを約 1400°C の温度で行う。これに関連して、「非酸化性」は、その雰囲気が酸素を全く含んでいないか或は含んでいたとしても SiO_2 を生じさせる程の量でないことを意味している。この出発材料および雰囲気に含まれている酸素含有量に応じて、このケイ素および窒素から、純粋な窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素またはこれらの

化合物の混合物が生じる。このシラ地の成形では、基本的に、セラミックで通常の全ての方法が使用可能であるが、種々の理由で、乾燥プレス加工でこれを達成するのが有利である。

しかしながら、基礎材料、即ち炭化ケイ素は可塑性を全く示さないことから、プレスによる加工に対してこれが示す適合性は制限されている。十分な生密度を達成するには高圧が必要であり、このことから粒子の破損が数多く生じるが、この破損を結合相と一緒に接合させる度合は制限されており、従って仕上げ素地の強度低下がもたらされる。

本発明の目的は、乾燥プレス加工による高密度シラ地製造を可能にしそしてこれらから高い強度と良好な耐酸化性を示す耐火性成形体を生じさせる方法を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、この方法を実施するに良好な加工特性を示す適切な成形用コンパンドを提供することにあつた。

本発明に従い、請求の範囲1記載の方法および請求の範囲10記載の成形用コンパンドを用いることでこの目的を達成する。

ベントナイトを2から15重量%（一時的結合剤を除いた乾燥質量を基準）加えると、そのコンパンド化した混合物が示すプレス加工挙動がかなり改良されると共にまたシラ地および火入れ成形した仕上げ素地が示す特性もかなり改良され得ることを見出した。このベントナイトの添加量は好適には少なくとも5重量%である。

明らかに、ベントナイトを比較的多量に添加する方が数多くの面で有利な効果が得られる。1番目として、ベントナイトが可塑剤として働く。このことにより、プレス加工を行っている間の圧縮固化性が良好になり、その結果として、SiC粒子の破損を有意な比率で生じさせることなく比較的低いプレス圧でも高い生密度を達成することができる。しかしながら、このベントナイトはまた窒化中に重要な役割を果す。同じ条件下でも、ベントナイトの量に応じて異なる結合相組成が達成されることを見出した。約10重量%以下の量の場合、オキシ窒化物を比較的小さい比率で有するSi₃N₄結合が得られる一方、10重量%以上の

量の場合、オキシ窒化物の比率が大きくなる。このベントナイトの量と共にまた窒化ケイ素の相組成も変化する。少量添加した場合（例えば5重量%の場合）、おおよそ、 α 変態が2/3そして β 変態が1/3確認され、他方10重量%以上の量の場合、 β 変態が主流になる。このようなして、仕上げ成形体の特定性質を達成しようとする標的様式で結合相の組成を設定することができる。加うるに、ベントナイトを少量でも存在させると窒化物の生成が助長されることを見出した。これは、このベントナイトの中に不純物として存在している酸化鉄が示す触媒作用に起因するものであると見られる。

それとは対照的に、ベントナイトの量を15重量%以上にすると、仕

上げ成形体内の遊離ケイ素の含有量が上昇する。これは、この場合恐らく凝集性を示す溶融相が生じ、これが窒素が近づくのを抑制することで窒化物の生成が抑制されることに起因している可能性がある。

最後に、ベントナイトはまたその成形体の強度を向上させる。室温における曲げ強度の場合、ベントナイトを約10重量%以下の量で添加すると約50 MPaにまで向上する一方、添加量をより高くすると、最初その強度はほぼ一定のままであるが、15重量%を越えると再び徐々に低下する。

それとは対照的に、高温における曲げ強度の場合、これは1200から1400℃の間に存在している最大値を通り、約5%の如き低いベントナイト添加量が最適である。この方法では、1400℃において達成される曲げ強度は60 MPa以上であった。

更に、この炭化ケイ素の一部を平均粒子サイズが5 μ m未満の超微細炭化ケイ素の形態で用いるのが有利であることを見出した。この超微細SiCの比率は、全乾燥混合物（一時的結合剤を除く）を基準にして好適には5から20重量%である。他方、20重量%よりもかなり高い量で用いると、生密度が有意に低下する。

炭化ケイ素粒子としては、異なる粒子サイズを示す多数の粒子画分から成る混合物を用いるのが有利であることが知られていた。しかしながら、今まで用いられていた粒子混合物には、一般に、上限の粒子サイズが例えば60 μ mでありそ

して平均粒子サイズが10 μm よりもずっと高い画分が最微細画分として含まれており、これは、ふるいにかけることによって得られていた。

ここに超微細SiCを用いることによって実質的なさらなる改良を行

うことができたことは驚くべきことである、と言うのは、今までは、微細な粒子部分が果す役割は大きな粒子の間に存在している例えば0.5-3mmのギャップを埋めるものとして考えられており、そして今までは、「マイクロ粒子」を用いることでこの目的を本質的に満たすことが可能であったからである。

この用いるベントナイトの量および品質に応じ、炭化ケイ素/ケイ素混合物に酸化鉄(Fe_2O_3)を更に添加してセラ地製造を行うことにより、窒化物生成を助長するのが有利であり得る。この Fe_2O_3 の量は多くとも2重量%、好適には多くとも0.5重量%である。有利には、非常に微細な形態、例えば着色剤または顔料として用いるに適した市販製品の形態でこの酸化鉄を使用する。

セラ地製造で用いる一時的結合剤は、有利には、水に溶解性を示すか或は水中に乳化しそして火入れを行う前か或は火入れを行っている間に揮発および/または分解する、有機ポリマー材料である。特に、ポリビニルアルコールまたは水系ワックスエマルジョンを用いると良好な結果が得られる。

結合相内に存在させるオキシ窒化物の比率を比較的高く設定するには、最初、全く酸素が入っていないか或は実質的に酸素が入っていない窒素含有雰囲気の中で火入れを実施した後、酸素含有雰囲気内でさらなる火入れを例えば1500℃で実施するのが有利であり得る。従って、その最初に生じた窒化ケイ素が完全もしくは部分的にオキシ窒化ケイ素に変化し、その結果として、この材料を後で酸化性雰囲気内で用いたとしてもこの材料はもはや有意な変化を示さず、特に炭化ケイ素が酸化から保護される。

本発明の方法に従って入手可能な成形体は、セラミック製品を製造する時の釜取り付け具または炉の内張りとして特に適切である。好適なさらなる用途は熱ガスフィルターとしての使用である。この目的で、適切なSiC粒子サイズ分布を選択しそして/または孔を生じさせる材料を添加することによって、これらの成

形体を開放孔 (open-pored) 形態で製造するのが有利である。

本発明の方法の実施では、シラ地を生じさせるに必要な成分全部が入っている成形用コンパンドを製造するのが有利である。この成形用コンパンドには、有利に、ベントナイトを2から15重量%、 Fe_2O_3 を0から2重量%、元素状ケイ素を5から25重量%、そして炭化ケイ素を58から93重量%含有させ（パーセントは各場合とも一時的結合剤を除く乾燥質量を基準にしている）、そして追加的に一時的結合剤を含有させ、そして望まれるならばさらなる助剤、例えば吸湿性物質などを含有させる。

好適には、この成形用コンパンドに含有させるSiC含有量の5から20重量%が、平均粒子サイズが5 μm 未満の超微細炭化ケイ素の形態である。

本発明の成形用コンパンドは十分に貯蔵および輸送可能であり、そしてシラ地を生じさせる乾燥プレス加工を行うことにより、さらなる前処理を行うことなしに加工可能である。

以下に示す実施例は本発明の方法の実施を説明するものである。

実施例 1

顆粒化した成形用コンパンドの製造

以下に示す実施例全部において、ここに記述する操作に忠実に従った。

材料

各場合に用いるSiC粒子混合物は、下記の粒子サイズ画分：

- 1. 0 - 3. 0 mm
- 0. 5 - 1. 0 mm
- 0. 2 - 0. 5 mm
- 0 - 0. 2 mm

の混合物であった。

個々の実施例で混合比を与える。

使用した超微細炭化ケイ素はCarbogran (商標) UFB-05 (Lonz-Werke、BETによる比表面： $5 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) であった。使用したケイ素粉末の比表面は $0. 6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

使用した結合剤溶液は10%濃度のポリビニルアルコール水溶液 (Fluka PVA 22000) であった。仕上げした成形用コンパンドの水分含有量が5%になるように使用量を計算した。

使用した Fe_2O_3 はBayer製の顔料であった (Bayferrox (商標))。

使用したベントナイトは鉄含有量 (Fe_2O_3 として計算) が4.8%の市販ベントナイトであった。急速向流ミキサーの中で予めケイ素粉末を乾燥状態でベントナイトおよび超微細SiCと混合した。それとは別に、最も粗い2種のSiC粒子画分も同様に乾燥状態で予め混合した後、結合剤溶液を半分量用いて湿らせた。微細SiC粒子画分を加えて混入させた後、この混合物を残りの結合剤溶液で湿らせ、そして再び充分に混合した。次に、このミキサーを運転しながら、ケイ素粉末とベントナイトと超微細SiCとから成る上記混合物を加えた後、その全体を充分

に均一にした。

実施例 2

実施例1に記述した方法を用い、下記の組成に従って成形用コンパンドを製造した (パーセントは、結合剤を除いた乾燥混合物を基準にした重量である) :

SiC	1.0-3.0mm	24.99%
SiC	0.5-1.0mm	10.76%
SiC	0.2-0.5mm	10.06%
SiC	0-0.2mm	13.19%
SiC	超微細	15.00%
Si		15.00%
ベントナイト		11.00%

このコンパンドを200MPaでプレス加工することにより、辺の長さが90mmでありそして質量 (5%水分における) が340gである正方形プレートを生じさせ、これらのプレートを80℃で乾燥させた。この生密度は2.58g/cm³であった。

その後、これらのプレートの火入れを行った。この目的で、これらを真空中4 K/分で900℃にまで加熱したあと直ちに窒素中で更に1400℃にまで加熱し、そしてこの温度で8時間保持した。その後、1 K/分で加熱を継続して1450℃にし、この温度でこれらのプレートを1時間保持した後、最後に、約5 K/分で室温にまで冷却した。

分析を行った結果、 Si_3N_4 の含有量は12.6%（この2.9%は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ でありそして9.7%は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ であった）であり、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の含有量は16.0%であり、そして未反応のケイ素は0.

8%であるという結果が得られた。

これらのプレートから、長さが90mmで幅が5-9mmで高さが15-18mmの試験片を切り取って、4点方法による曲げ強度試験を室温で受けさせた。

測定された平均曲げ強度は50.6MPaであった。

実施例3（比較実施例）

ベントナイトを添加しない以外は実施例2の操作を繰り返した。

従って、この組成は下記の通りであった：

Si c	1.0-3.0mm	29.65%
Si c	0.5-1.0mm	12.76%
Si c	0.2-0.5mm	11.94%
Si c	0-0.2mm	15.65%
Si c	超微細	15.00%
Si		15.00%

このようにして得られるシラ地の密度は2.22g/cm³のみであった。

実施例4

実施例2に記述したのと同様に、下記の組成を用いて出発してプレートを製造して試験を行った：

Si c	1.0-3.0mm	29.25%
Si c	0.5-1.0mm	12.59%
Si c	0.2-0.5mm	11.78%

S i c 0 - 0.2mm 11.38%

S i c 超微細 15.00%

S i 15.00%

ベントナイト 5.00%

この生密度は2.35 g/cm³であり、最終密度は2.53 g/cm³であった。

曲げ強度は32.2 MPaであった。プレス圧を50 MPaにまで下げてもその曲げ強度はまだ26.5 MPaであった。

実施例 5

超微細 S i C を添加しない以外は実施例 4 の操作を繰り返した。

従って、この組成は下記の通りであった：

S i c 1.0 - 3.0mm 36.00%

S i c 0.5 - 1.0mm 15.50%

S i c 0.2 - 0.5mm 14.50%

S i c 0 - 0.2mm 14.00%

S i 15.00%

ベントナイト 5.00%

この生密度は2.41 g/cm³であり、最終密度は2.54 g/cm³であった。密度は超微細 S i C を加えた場合よりも若干高かったが、曲げ強度が有意に低く23.8 MPaのみであり、プレス圧が50 MPaの時22.4 MPaのみであった。

実施例 6

実施例 2 に記述したのと同様に、下記の組成を用いて出発してプレートを製造して試験を行った：

S i c 1.0 - 3.0mm 27.53%

S i c 0.5 - 1.0mm 11.85%

S i c 0.2 - 0.5mm 11.09%

Si c 0	-0.2 mm	14.53 %
Si		15.00 %
ベントナイト		5.00 %

これらのプレートの生密度は 2.39 g/cm^3 であった。火入れを行った後確認した組成は下記の通りであった： Si_3N_4 15.3 %（この9.8 %は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ でありそして5.5 %は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ であった）、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 9.2 %、遊離Si 0.2 %。室温の曲げ強度は37.4 MPa（4点方法）または39.2 MPa（3点方法）であった。より高い温度でも同様に曲げ強度を測定した（3点方法）。

下記の値が得られた：

温度	曲げ強度
800℃	45.7 MPa
1200℃	62.4 MPa
1300℃	63.9 MPa
1400℃	63.2 MPa
1500℃	54.9 MPa
1600℃	33.1 MPa

更に、空气中1500℃で加熱した後の重量上昇を測定することにより、耐酸化性の測定を行った。

下記の値が得られた：

加熱時間	重量上昇
10時間	2.8 %
100時間	2.8 %
250時間	2.9 %

この結果により、最初の10時間の間に酸化が若干生じた後さらなる酸化は本質的に全く生じず、従ってこの生成物は優れた耐酸化性を有することが示された。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年12月1日

【補正内容】

米国特許第2,752,258号には、ベントナイトの添加剤を含んでいる、窒化物で結合させた炭化ケイ素が記述されている。この量は0.8重量%である。しかしながら、実施例IIIにおけるベントナイト添加量は2重量%であり、その成形はプレス加工で行われておらず、スリップキャストで行われている。その混合物は炭化ケイ素とケイ素を等しい重量で含んでいることから、窒化後のSiC含有量は50重量%よりもずっと低く、その結果として、実際には、その成形体はもはやSiCを基とするものでなく、むしろSi₃N₄を基とするものである。

ヨーロッパ特許出願公開第153,000号には、Al含有量が10重量%以下（窒化前）であるSiAlONで表される成形体が開示されている。その混合物がいくらか高い可塑性を示すようにする目的で添加されているベントナイト量は僅かに0.5重量%（15頁の表I）のみである。

本発明に従い、請求の範囲1記載の方法および請求の範囲10記載の成形用コンパンドを用いることこの目的を達成する。

ベントナイトを2から15重量%（一時的結合剤を除いた乾燥質量を基準）加えると、そのコンパンド化した混合物が示すプレス加工挙動がかなり改良され、と共にまたシラ地および火入れ成形した仕上げ素地が示す特性もかなり改良され得ることを見出した。このベントナイトの添加量は好適には少なくとも5重量%である。

明らかに、ベントナイトを添加すると、数多くの面で有利な効果が得られる。1番目として、ベントナイトが可塑剤として働く。このことにより、プレス加工を行っている間の圧縮固化性が良好になり、その結果として、SiC粒子の破損を有意な比率で生じさせることなく比較的低いプレス圧でも高い生密度を達成することができる。しかしながら、このベントナイトはまた窒化中に重要な役割を果たす。同じ条件下でも、ベントナイトの量に応じて異なる結合相組成が達成され

ることを見い出した。約10重量%以下の量の場合、オキシ窒化物を比較的小さい比率で有するSi₃N₄結合が得られる一方、10重量%以上の量の場合、オキシ窒化物の比率が大きくなる。このベントナイトの量と共にまた窒化ケイ素の相組成も変化する。少量添加した場合（例えば5重量%の場合）、おおよそ、 α 変態が2/3そして β 変態が1/3確認され、他方10重量%以上の量の場合、 β 変態が主流になる。このようにして、仕上げ成形体の特定性質を達成しようとする標的様式で結合相の組成を設定することができる。加うるに、ベントナイトを少量でも存在させると窒化物の生成が助長されることを見い出した。これは、このベントナイトの中に不純物として存在している酸化鉄が示す触媒作用に起因するものである

と見られる。

それとは対照的に、ベントナイトの量を15重量%以上にすると、仕上げ成形体内の遊離ケイ素の含有量が上昇する。これは、この場合恐ら

請求の範囲

1. 炭化ケイ素粒子と元素状ケイ素と一時的結合剤との混合物を含んでいるシラ地を乾燥プレス加工で成形した後、非酸化性の窒素含有雰囲気内でこのシラ地の火入れを行うことにより、炭化ケイ素を基とし、窒化ケイ素および/またはオキシ窒化ケイ素の結合相を有する耐火性成形体を製造する方法において、炭化ケイ素/ケイ素混合物にベントナイトを2から15重量%加えることを特徴とする方法。

2. 該炭化ケイ素の5から20重量%を平均粒子サイズが5 μ m未満の超微細炭化ケイ素の形態で用いることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

3. 該炭化ケイ素/ケイ素混合物にFe₂O₃を2重量%以下の量で加えることを特徴とする請求の範囲1または2記載の方法。

4. その使用する一時的結合剤がポリビニルアルコールおよび/またはワックスエマルジョンであることを特徴とする請求の範囲1から3の1項以上記載の方法。

5. 窒素含有雰囲気内で火入れした後、酸化性雰囲気内で火入れを実施することを特徴とする請求の範囲1から4の1項以上記載の方法。

6. 請求の範囲1から5いずれか記載の方法で入手可能な、炭化ケイ素を基としそして窒化ケイ素および／またはオキシ窒化ケイ素の結合相を有する耐火性成形体。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C04B35/56 C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,2 752 258 (J.P. SWENTZEL) 26 June 1956	6-9
A	see column 5, line 59 - line 64; claim 1; example I	1,3,10
	see column 11, line 38 - column 12, line 6	
X	EP,A,0 153 000 (KENNECOTT CORPORATION) 28 August 1985	6,8
A	see claims 1,13,19,21,22; examples 1,3	1,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 1993

Date of mailing of the international search report

28. 01. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2752258		NONE	
EP-A-0153000	28-08-85	US-A- 4578363	25-03-86
		AU-B- 561524	07-05-87
		AU-A- 3541984	01-08-85
		CA-A- 1226303	01-09-87
		DE-A- 3564936	20-10-88
		JP-A- 60166265	29-08-85

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ

(72)発明者 カール, ウド

ドイツ・デー—56218ミュールハイム—ケ
ルリヒ・コブレンツアーシュトラッセ8